BUNDE REPUBLIK DEUT CHLAND





Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

101 03 416.4

Anmeldetag:

26. Januar 2001

Anmelder/Inhaber:

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung:

Elektrolumineszierende Anordnungen

IPC:

C 09 D, C 08 G, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. November 2001 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident Im Auftrag

Dzierzon

Elektrolumineszierende An rdnungen

Die Erfindung betrifft elektrolumineszierende Anordnungen, die als Hilfsschichten leitfähige Polymere, speziell 3,4-Polyalkylendioxythiophene enthalten und 3,4-Polyalkylendioxy-thiophendispersionen.

Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, dass sie bei Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluss Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = "light emitting diodes") seit langem bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, dass positive Ladungen (Löcher, "holes") und negative Ladungen (Elektronen, "electrons") unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Die in der Technik gebräuchlichen LEDs bestehen alle zum überwiegenden Teil aus anorganischen Halbleitermaterialien. Seit einigen Jahren sind jedoch EL-Anordnungen bekannt, deren wesentliche Bestandteile organische Materialien sind.

Diese organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen.

20

5

10

Der prinzipielle Schichtaufbau ist wie folgt. Die Zahlen 1 bis 10 bedeuten dabei:

- 1 Träger, Substrat
- 2 Basiselektrode
- 25 3 Löcher-injizierende Schicht
 - 4 Löcher-transportierende Schicht
 - 5 Emitter-Schicht
 - 6 Elektronen-transportierende Schicht
 - 7 Elektronen-injizierende Schicht
- 30 8 Topelektrode
 - 9 Kontakte
 - 10 Umhüllung, Verkapselung

5

15

20

30.

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so dass eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der der Emission von Licht - erfüllt. Derartige Systeme sind z. B. in WO 90/13148 auf der Basis von Poly-[p-phenylenvinylen] beschrieben.

Bei der Herstellung von großflächigen, elektrolumineszierenden Anzeigeelementen muss mindestens eine der stromzuführenden Elektroden 2 oder 8 aus einem transparenten und leitfähigem Material bestehen.

Als Substrat 1 sind transparente Träger wie Glas oder Kunststoff-Folien (z.B. Polyester, wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat, Polycarbonat, Polyacrylat, Polysulfon, Polyimid-Folie) geeignet.

Als transparente und leitfähige Materialien sind geeignet:

- a) Metalloxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA) etc.,
- b) semi-tranparente Metallfilme, z.B. Au, Pt, Ag, Cu etc..

Geeignete Emitterschichten 5 sind z.B. in DE-A 196 27 071 beschrieben.

Es hat sich aber in der Praxis gezeigt, dass zur Erhöhung der Leuchtdichte elektronen- bzw. lochinjizierende Schichten (3,4 und/oder 6,7) in die elektrolumineszierenden Aufbauten eingebaut werden müssen.

Aus der EP-A 686 662 ist bekannt, spezielle Mischungen aus leitfähigen organischen polymeren Leitern wie 3,4-Polyethylendioxythiophen und Polyhydroxyverbindungen oder Lactamen als Elektrode 1 in Elektrolumineszenzanzeigen einzusetzen. Es hat sich aber in der Praxis gezeigt, dass diese Elektroden besonders für großflächige An-

zeigen eine nicht ausreichende Leitfähigkeit aufweisen. Für kleine Anzeigen (Pixelgröße < 1mm²) reicht die Leitfähigkeit dagegen aus.

Aus der DE-A 196 27 071 ist bekannt, polymere organische Leiter z.B. 3,4-Polyethylendioxythiophen als lochinjizierende Schichten einzusetzen. Hierdurch kann die Leuchtstärke der elektrolumineszierenden Anzeigen gegenüber Aufbauten ohne den Einsatz polymerer organischer Zwischenschichten deutlich gesteigert werden. Die Lebensdauer dieser Anzeigen ist aber für praktische Anwendungen immer noch nicht ausreichend.

10

15

25

30

Aus der EP-A 991 303 sind 3,4-Polyalkylendioxythiophene mit Teilchengrößen < 250 nm und Leitfähigkeiten der getrockneten Polymere von < 2 S/cm entsprechend einem spezifischen Widerstand von 0,5 Ωcm bekannt. Für die Anwendung in Passiv Matrix Displays sind diese 3,4-Polyalkylendioxythiophene aber immer noch zu leitfähig. Durch die hohe Leitfähigkeit kommt es zum sogenannten "Cross Talk" zwischen benachbarten Leiterbahnen (s. z.B. D. Braun in Synth. Metals, 92 (1998) 107-113).

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass durch weitere Verkleinerung der Teilchen der Widerstand der in der EP-A 991 303 beschriebenen 3,4-Polyalkylendioxythiophene deutlich erhöht werden kann, ohne dass die gewünschte lochinjizierende Wirkung verloren geht.

Gegenstand der Erfindung sind daher 3,4-Polyalkylendioxythiophendispersionen in denen 90 % der Teilchen < 50 nm sind und der spezifische Widerstand von daraus hergestellten Beschichtungen > 5000 Ω cm ist. Bevorzugt sind Dispersionen in denen 90 % der Teilchen < 40 nm sind.

Die Teilchengröße wurde im gequollenen Zustand mittels Ultrazentrifuge bestimmt. Die Herstellung dieser Dispersionen erfolgte ausgehend von Dispersionen nach EP-A 991 303 durch anschließende Zerkleinerung.

Geeignete Zerkleinerungsverfahren sind z.B. Mahlung mittels Kugelmühlen oder Rührwerksmühlen, Hochgeschwindigkeitsrühren, Behandlung mittels Ultraschall und Hochdruckhomogenisierung.

5

Bevorzugt ist die Hochdruckhomogenisierung, bei der die Dispersion ein oder mehrstufig unter hohem Druck durch Metall oder Keramikdüsen gepresst wird. Der Durchmesser der Düsen liegt zwischen 1 und 0,1 mm bzw. bei Schlitzdüsen bei einer Breite von 0,1 und 1mm. Die Homogenisierung erfolgt bei Drücken von 1 bis 2000 bar, bevorzugt von 100 bis 1000 bar.

10

Zur Erreichung des gewünschten Ergebnisses sind u. U. auch mehrere Durchgänge erforderlich.

15 I

Besonders geeignete leitfähige Polymere sind neutrale oder kationische, lösliche oder unlösliche 3,4-Polyalkylendioxythiophene der Formel I

20

in der

n für eine ganze Zahl von 3 - 100, bevorzugt 4 -15 und

25

R für H, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen Arylrest mit 6 - 14 C-Atomen oder - CH_2 - OR^1 mit R^1 = H, Alkyl oder - CH_2 - CH_2 - CH_2 - SO_3 H steht.

Entsprechende Verbindungen sind in EP-A 440 957 und DE-A 4 211 459 beschrieben.

Vorzugsweise werden die Lösungen oder Dispersionen der leitfähigen Polymeren vor der Beschichtung durch ein Filter filtriert.

Besonders bei Verwendung der leitfähigen Polymere der Formel I in kationischer Form in Kombination mit Polyanionen, bevorzugt Polyanionen der Polystyrolsulfonsäure, die analog EP-A 440 957 hergestellt werden können, hat es sich gezeigt, dass gut filtrierbare Lösungen oder Dispersionen erhalten werden, wenn bezogen auf ein Gewichtsteil leitfähiges Polymer der Formel I 6 bis 30 Gewichtsteile Polyanion bevorzugt 8 bis 25 Teile Polyanion verwendet werden. Das Verhältnis von Polykation zu Polyanion liegt also vorzugsweise zwischen 1:8 und 1:25.

Dieses Verhältnis von leitfähigem Polymer zu Polyanion kann direkt bei der Herstellung eingestellt werden. Es hat sich aber gezeigt, dass es auch möglich ist von einer Lösung oder Dispersion mit einem höheren Anteil an leitfähigem Polymer auszugehen und erst anschließend das erfindungsgemäße Verhältnis von leitfähigem Polymer zu Polyanion durch Zugabe von Polyanionen einzustellen.

20

25

30

10

Die Feststoffgehalte der erfindungsgemäßen Mischungen liegen zwischen 0,01 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 5 Gew.-%.

Die Viskosität der Lösungen oder Dispersionen liegt zwischen der Viskosität des reinen Wassers bzw. Lösungsmittelgemisches und 200 mPas, bevorzugt < 100 mPas.

Zur Einstellung des gewünschten Feststoffgehaltes und der erforderlichen Viskosität kann aus den wässrigen Lösungen oder Dispersionen die gewünschte Menge Wasser durch Destillation, bevorzugt im Vakuum, oder durch andere Verfahren z.B. Ultrafiltration entfernt werden.

5

10

15

Die Herstellung der lochinjizierenden Schicht (3) erfolgt nach bekannten Technologien. Dazu wird bei den erfindungsgemäßen Systemen z.B. eine Lösung oder Dispersion des Polythiophens auf der Basiselektrode als Film verteilt. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Wasser bzw. Wasser Alkoholgemische verwendet. Geeignete Alkohole sind z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol und Butanol.

Die Verwendung dieser Lösungsmittel hat den Vorteil, dass dann weitere Schichten aus organischen Lösungsmitteln, wie aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffgemischen aufgebracht werden können, ohne dass die Schicht 3 angegriffen wird.

Den Lösungen oder Dispersionen der polymeren organischen Leiter können außerdem organische, polymere Bindemittel und/oder organische, niedermolekulare Vernetzungsmittel zugesetzt werden. Entsprechende Bindemittel sind z.B. in EP-A 564 911 beschrieben.

Die Lösungen oder Dispersionen enthalten bevorzugt nur geringe Mengen ionischer Verunreinigungen in den Grenzen wie sie in EP-A 991 303 beschrieben sind.

- Die Lösung oder Dispersion des polymeren organischen Leiters wird durch Techniken wie Spincoaten, Casting, Rakeln, Drucken, Vorhanggießen etc. auf dem Substrat gleichmäßig verteilt. Anschließend werden die Schichten bei Raumtemperatur oder Temperaturen bis 300°C, bevorzugt 100 bis 200°C getrocknet.
- Die Leitfähigkeit der lochinjizierenden Schicht (3) wird bestimmt, indem der Oberflächenwiderstand der Schicht gemessen wird. Als besonders geeignet hat sich dazu
 folgender Versuchsaufbau erwiesen: Auf einen elektrisch isolierenden Träger, z.B.
 ein Glassubstrat, wird die Schicht in einer Schichtdicke d von z.B. 200 nm aufgecoatet und anschließend sorgfältig bei 100 bis 300°C getrocknet. Danach werden
 Metallstreifen als Elektroden auf die Schicht gedampft. Gut geeignet sind Elektroden
 aus Gold, die in einer Aufdampfapparatur bei einem Druck von ca. 10⁻⁶ mbar mit

Hilfe einer Maske als parallele Streifen aufgedampft werden. Die Streifen haben z.B. eine Länge I von 20 mm, eine Breite b von 3 mm und einen Abstand a von 1,0 mm. Der elektrische Widerstand der Schicht wird zwischen zwei benachbarten Elektroden entweder in 2-Pol oder 4-Poltechnik gemessen. Um den Einfluss der Luftfeuchte auszuschließen, erfolgt die Widerstandsmessung in trockener Atmosphäre oder im Vakuum. Der Oberflächenwiderstand $R\square$ errechnet sich entsprechend $R\square = R \cdot 1/a$ und die Leitfähigkeit σ entspechend $\sigma = 1/(R\square \cdot d)$.

Alternativ zu aufgedampsten Metall-Elektroden lässt sich der Messaufbau auch mit ITO-Elektroden realisieren. Dazu wird die ITO-Schicht auf Glas strukturiert, z.B. als parallel Streifen, und die Schicht wird anschließend aufgecoated. Zwischen benachbarten ITO-Elektroden wird dann, wie oben beschrieben, der Widerstand gemessen.

Um eine bestimmte Leitfähigkeit der lochinjizierenden Schicht einzustellen, wurde überraschend gefunden, dass sich dies einfach realisieren lässt, indem zwei Lösungen des lochinjizierenden Polymers im richtigen Verhältnis gemischt werden. Die eine Lösung muss dabei als Schicht eine höhere Leitfähigkeit als die gewünschte haben, die andere eine niedrigere. Die sich einstellende Leitfähigkeit des Lösungsgemischs, folgt linear aus dem Volumenanteil der beiden Einzellösungen.

20

5

10

15

Die Lösungen oder Dispersion kann außerdem bevorzugt durch Techniken wie Ink-Jet strukturiert aufgebracht werden. Diese Technik unter Einsatz wasserlöslicher Polythiophene wie 3,4-Polyethylendioxythiophen ist z.B. in Science, Vol. 279, 1135, 1998 und DE-A 198 41 804 beschrieben.

25

30

Bei Anwendung dieser Beschichtungstechnik werden bevorzugt Polyparaphenylenvinylenderivate und oder Polyfluorenderivate als Emitterschicht 5 ohne Verwendung zusätzlicher lochinjizierender Schichten 4 verwendet. Es hat sich nämlich gezeigt, dass bei Verwendung von vollflächig mit Indium-Zinnoxid beschichteten Trägern auf die die leitfähige Polymerschicht strukturiert aufgebracht wurde, die anschließend ebenfalls vollflächig aufgetragene Emitterschicht nur an den Stellen Licht emittiert, 10

die mit leitfähigem Polymer beschichtet sind. Nach diesem Verfahren ist es auf einfache Weise ohne Strukturierung der leitfähigen Basiselektrode z.B. durch Ätzprozesse möglich strukturierte Elektrolumineszensanzeigen herzustellen.

Die Dicke der lochinjizierenden Schicht (3) beträgt etwa 3 bis 500 nm, bevorzugt 10 bis 200 nm.

Auf die lochinjizierende Schicht (3) werden anschließend die weiteren Schichten aus Lösung oder durch Aufdampfen aufgebracht. Bevorzugt werden hierbei als Emitterschicht 5 Polyparaphenylenvinylenderivate und/oder Polyfluorenderivate ohne zusätzliche lochtransportierende Schicht 4 oder Aluminiumkomplexe wie Aluminiumchinolat in Verbindung mit einer lochtransportierenden Zwischenschicht 4 verwendet.

Die Funktion der lochinjizierenden Zwischenschicht wird in einem speziellen Aufbau (siehe auch Synth. Met. 111 (2000) 139) getestet. Dazu wird die lochinjizierende Zwischenschicht auf nasschemisch gereinigtes ITO-Substrat mittels Spin-Coater aufgebracht. Anschließend wird die Schicht bei 120°C für 5 min getempert. Die Schicht-dicke beträgt 60 nm. Danach wird eine 1,5 %-Gew. Tetrahydrofuran-Lösung des Lochtransportmoleküls

TDAPB

aufgeschleudert. Die Gesamt-Schichtdicke beträgt nun 160 nm. Als Emitter-Schicht wird Aluminiumchinolat (Alq) als 60 nm dicke Schicht aufgedampft. Als Kathode wird abschließend eine Legierung aus Mg und Ag aufgedampft. Durch Kontaktierung der Indiumzinnoxid(ITO)-Anode und der Metall-Kathode werden mittels eines Kennlinienschreibers und einer kalibrierten Photodiode Strom-Spannungs-Leucht-dichte-Kennlinien aufgenommen.

Die erfindungsgemäß hergestellten organischen Leuchtdioden zeichnen sich durch hohe Lebensdauer, hohe Leuchtstärke, niedrige Einsatzspannungen und ein hohes Gleichrichtungsverhältnis aus.

15

10

5

Beispiele

Beispiel 1

5

10

1 Liter einer 1,4 gew.-%igen 3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Dispersion mit einem Verhältnis des 3,4-Polyethylendioxythiophens zu Polystyrolsulfonsäure von 1:8 hergestellt durch Einengen einer 3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Dispersion nach Beispiel 2 aus EP-A 991 303 wird zweimal mit einem Hochdruckhomogenisator bei 700 bar und einem Düsendurchmesser von 0,1 mm homogenisiert.

Anschließend werden mittels Spin Coating Beschichtungen auf Glasplatten hergestellt, bei 120°C getrocknet und der spezifische Widerstand der Schichten im Vakuum bei ca.10⁻⁶ mbar bestimmt.

Die Anwendung dieser lochinjizierenden Zwischenschicht A in organischen Leuchtdioden wird anschließend in einem Aufbau bestehend aus folgendem Mehrschichtstapel überprüft:

20

15

ITO//Schicht A (60 nm)//TDAPB(100 nm)//Alq(60 nm)//MgAg.

Beispiel 2

25

30

1700 g einer 1,4 gew.-%igen 3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Lösung hergestellt durch Einengen einer 3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Dispersion nach Beispiel 2 aus EP-A 991 303 mit einem Verhältnis des 3,4-Polyethylendioxythiophens zu Polystyrolsulfonsäure von 1:8 wird unter Rühren mit 659,4 g einer 4,8 gew.-%igen wässrigen Polystyrolsulfonsäurelösung versetzt, so dass das Gewichtsverhältnis von 3,4-Polyethylendioxythiophen zu Polystyrolsulfonat

in der Lösung 1:20 ist. Die so erhaltene Lösung wird 4 mal mit einem Hochdruckhomogenisator bei 400 bar und 0,2 mm Düsendurchmesser homogenisiert.

Anschließend werden mittels Spin Coating Beschichtungen auf Glasplatten hergestellt, bei 120°C getrocknet und der spezifische Widerstand der Schichten im Vakuum bei ca. 10⁻⁶ mbar bestimmt.

Die Anwendung dieser lochinjizierenden Zwischenschicht B in organischen Leuchtdioden wird anschließend in einem Aufbau bestehend aus folgenden Mehrschichtstapel überprüft:

ITO//Schicht B (60 nm)//TDAPB(100 nm)//Alq(60 nm)//MgAg.

Beispiel 3

2000 g einer 1,4 gew.-%igen 3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Lösung hergestellt durch Einengen einer 3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Dispersion nach Beispiel 2 aus EP-A 991 303 mit einem Verhältnis des 3,4-Polyethylendioxythiophens zu Polystyrolsulfonsäure von 1:8 wird unter Rühren mit 259 g einer 4,8 gew.-%igen wässrigen Polystyrolsulfonsäurelösung versetzt, so dass das Gewichtsverhältnis von 3,4-Polyethylendioxythiophen zu Polystyrolsulfonat in der Lösung 1:12 ist. Die so erhaltene Lösung wird 4 mal mit einem Hochdruckhomogenisator bei 400 bar und einem Düsendurchmesser von 0,2 mm homogenisiert.

25

10

15

20

Anschließend werden mittels Spin Coating Beschichtungen auf Glasplatten hergestellt, bei 120°C getrocknet und der spezifische Widerstand der Schichten im Vakuum bei ca.10⁻⁶ mbar bestimmt.

Die Anwendung dieser lochinjizierenden Zwischenschicht C in organischen Leuchtdioden wird anschließend in einem Aufbau bestehend aus folgenden Mehrschichtstapel überprüft:

ITO//Schicht C (60 nm)//TDAPB(100 nm)//Alq(60 nm)//MgAg.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle

10

20

Beispiel	90 % der Teilchen in der Dispersion im gequollenen Zustand < x nm	spezifischer Widerstand [Ωcm]	Effizienz @5V [cd/A]	Lebensdauer - Halbwertszeit @8 mA/cm² [h]
Beispiel 2 aus EP-A 991 303	72	980	1,47	650
(Vergleich)	, .			
1	35	8300	1,47	650
2	34	101000	1,50	600
3	35	37000	1,45	700

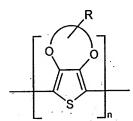
Effizienz = Leuchtstärke der Elektrolumineszenzanzeige in Candela/Ampere gemessen bei einer angelegten Spannung von 5 Volt.

15 Lebensdauer = Zeit in Stunden bis die Leuchtstärke der Elektrolumineszenzanzeigen bei konstantem Strom von 8 mA/cm² auf die Hälfte abgesunken ist.

Es wird deutlich, dass der zur Vermeidung des Cross Talks benachbarter Linien erhöhte Widerstand der Zwischenschichten (Beispiel 1-3) keinen negativen Effekt auf die Effizienz und Lebensdauer der Leuchtdioden hat.

Patentansprüche

 3,4-Polyalkylendioxythiophendispersionen bestehend aus Polyanionen und kationischen 3,4-Polyalkylendioxythiophenen der Formel



in der

15

20

n für eine ganze Zahl von 3 - 100, bevorzugt 4-15 und

- R für H, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 CAtomen, einen Arylrest mit 6 14 C-Atomen oder -CH₂-OR¹ mit R¹ =
 H, Alkyl oder -CH₂-CH₂-CH₂-SO₃H steht, in denen 90 % der Teilchen < 50 nm sind und der spezifische Widerstand von daraus hergestellten Beschichtungen > 5000 Ωcm ist.
- Polyalkylendioxythiophendispersionen nach Anspruch 1, in denen 90 % der Teilchen < 40 nm sind.
- Polyalkylendioxythiophendispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um 3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Dispersionen handelt.
- 25 4. Polyalkylendioxythiophendispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Polykation zu Polyanion zwischen 1:8 und 1:25 liegt.

Elektrolumineszierende Anordnungen

Zusammenfassung

3,4-Polyalkylendioxythiophendispersionen bestehend aus Polyanionen und kationischen 3,4-Polyalkylendioxythiophenen der Formel

in der

- $\,$ n $\,$ für eine ganze Zahl von 3 100 , bevorzugt 4-15 und
- R für H, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen Arylrest mit 6 14 C-Atomen oder -CH₂-OR1 mit R1 = H, Alkyl oder -CH₂-CH₂-CH₂-SO₃H steht, in denen 90 % der Teilchen < 50 nm sind und der spezifische Widerstand von daraus hergestellten Beschichtungen >5000 Ωcm ist, können in elektrolumineszierenden Anordnungen mit hoher Lebensdauer und hoher Leuchtstärke eingesetzt werden.